

$\text{LaF}_3:\text{Nd}^{3+}$ 的斯塔克子能级 能量值的计算*

华道宏 姜 浩 李大芬
马东平¹⁾ 徐益荪¹⁾ 宋增福

(北京大学物理系)

1985 年 12 月 30 日收到

提 要

用 C_2 格位对称的晶体场哈密顿量对 $\text{LaF}_3:\text{Nd}^{3+}$ 进行全谱项能量值的拟合计算, 单次计算的均方根误差 σ 约为 20.2cm^{-1} . 同时, 本文更正了以前对少数子能级的不正确归属.

一、引 言

$\text{LaF}_3:\text{Nd}^{3+}$ 是优良的激光晶体. 多年来, 对它的光谱进行了充分的实验工作^[1-5]. 研究它的上转换^[6]和离子对过程^[7,8]是当前国内外感兴趣的领域, 这就要求对 Nd^{3+} 在 LaF_3 晶体场中的子能级有精确的了解. 由于 Nd^{3+} 的某些中间能级间隔比较小, 在晶体场作用下使得子能级严重交叠, 仅从实验上确定子能级的归属比较困难, 因此有必要对它的子能级的能量值进行拟合理论计算, 并正确归属子能级.

Carnell 等人^[4]曾用 D_{3h} 格位对称进行过计算, 而近代 X 射线衍射和中子衍射实验^[9-12]表明 La^{3+} 的格位对称性为 C_2 (或 C_2), Nd^{3+} 取代 La^{3+} 的格位.

Morrison 等人^[13]用 C_2 对称进行过计算, 他们只是截取了 47 个子能级(截取计算). 我们则按 C_2 对称进行了全谱项的计算, 得到全部本征值和本征函数, 所得子能级的能量值与实验值符合得很好. 在此基础上, 对一些子能级重新进行了归属. 计算时采用了最小二乘法原理.

二、基 本 原 理

LaF_3 单晶体属 $D_{3d}^5(P\bar{3}c1)$ 空间群, La^{3+} 的格位对称性为 C_2 (或 C_2), Nd^{3+} 取代了 La^{3+} 的格位. 自由 Nd^{3+} 有 17 个罗素-桑德斯光谱项, 41 个能级, 在晶体场中, 能级劈裂成 182 个斯塔克子能级. 每个子能级是 Kramer 双重, 晶格量子数 μ 取 $1/2$.

* 中国科学院科学基金资助的课题.

1) 四川工业学院.

用 Racah-Judd 的不可约张量法计算 RE^{3+} 在单晶体中的斯塔克子能级的能量值。该方法的特点是在求哈密顿量在中间耦合基矢间的矩阵元时,与角度相关的部分用不可约张量表示,与径向相关的部分,在计算时作为拟合参量。由于 RE^{3+} 处于弱晶体场中,可以根据自由离子模型进行计算,计算时所取的哈密顿量为

$$H = H_f + H_c, \quad (1)$$

(1)式中的 H_f 为自由离子部分, H_c 为晶场部分。 H_f 可表示为

$$H_f = H_1 + H_2 + H_3 + H_4 + H_{s-s} + H_{s-o-o} + H_{o-o} + H_{ci}. \quad (2)$$

作者已在文献[14]中对(2)式中的 H_1 , H_2 , H_3 和 H_4 的意义讨论过。下面对后四项加以说明。其中 H_{s-s} 为一个电子的自旋与另一个电子的自旋间的相互作用; H_{s-o-o} 表示一个电子的自旋与另一个电子的轨道间的相互作用。可以用一个统一的公式表示 H_{s-s} 和 H_{s-o-o} 的矩阵元,即

$$\begin{aligned} & \langle \alpha SLJM_J | H_{s-s} | \alpha' S' L' J' M_{J'} \rangle \\ &= \delta(J, J') \delta(M_J, M_{J'}) (-1)^{s'+L+J} \times \left\{ \begin{matrix} S' L' J \\ L S t \end{matrix} \right\} \langle \alpha SL || T^{(t)} || \alpha' S' L' \rangle. \end{aligned} \quad (3)$$

在(3)式中, $t=2$ 相应于 H_{s-o-o} ; $t=1$ 相应于 H_{s-s} 。(3)式中的 H_{o-o} 代表一个电子的轨道和另一个电子的轨道间的相互作用,在形式上它的矩阵元与 H_3 相同^[14]。 H_{ci} 代表组态相互作用对自旋-轨道作用的静电修正,它的矩阵元的形式为

$$\begin{aligned} & \langle \alpha SLJM_J | H_{ci} | \alpha' S' L' J' M_{J'} \rangle \\ &= \delta(J, J') \delta(M_J, M_{J'}) (-1)^{s'+L+J} \left\{ \begin{matrix} S' L' J \\ L S 1 \end{matrix} \right\} (\alpha SL || t^{(1)} || \alpha' S' L'). \end{aligned} \quad (4)$$

文献[15]给出 $T^{(t)}$ 和 $t^{(1)}$ 的约化矩阵元。

(1)式中的 H_c 为晶场哈密顿量,它的矩阵元为

$$\begin{aligned} & \langle \alpha SLJM_J | H_c | \alpha' S' L' J' M_{J'} \rangle \\ &= \delta(S, S') (2l+1) \sum_{k,q} B_q^k (-1)^{2J+s+L'+K-M_J-1} [(2J+1)(2J'+1)] \\ & \quad \cdot \begin{pmatrix} 3 & k & 3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -M_J & q & M_{J'} \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} J J' k \\ L' L S \end{matrix} \right\} \langle \alpha SL || U^{(k)} || \alpha' S' L' \rangle. \end{aligned} \quad (5)$$

(5)式中的 B_q^k 为晶场参量(拟合参量)。对 C_2 群,共有十五个 B_q^k 。

三、计算结果

根据上述基本原理,用 $|\alpha SLJM_J\rangle$ 为基函数计算了能量矩阵元。通过矩阵 (182×182) 的对角化而得到全部能量本征值和本征函数。计算结果列于表1。表1中 E_e 表示子能级能量的实验值, E_c 表示计算值, $(E_c - E_e)$ 表示计算值与实验值的差。表中的实验值 E_e 取自文献[4,5]。实际上,文献[5]所列的数据来源于文献[4],文献[4]最早给出了 $\text{LaF}_3:\text{Nd}^{3+}$ 子能级能量值的最完整的实验值。表2列出全部参量值。表1和表2是

表 1 $\text{LaF}_3:\text{Nd}^{3+}$ 的子能级的能量值

子能级标记	能级 (SLJ)	$E_c(\text{cm}^{-1})$	$E_o(\text{cm}^{-1})$	$E_c - E_o(\text{cm}^{-1})$
Z_1	$^4I_{9/2}$	-18.3	0	-18.3
Z_2		51.7	45	6.7
Z_3		155.9	136	19.9
Z_4		293.0	296	- 3.0
Z_5		494.7	500	- 5.3
Y_1	$^4I_{11/2}$	1965.5	1978	-12.5
Y_2		2033.6	2037	- 3.4
Y_3		2060.8	2068	- 7.2
Y_4		2096.3	2091	5.3
Y_5		2091.4	2187	4.4
Y_6	$^4I_{13/2}$	2220.9	2223	- 2.1
X_1		3908.5	3918	- 9.5
X_2		3977.3	3978	- 0.7
X_3		4034.3	4038	- 3.7
X_4		4085.1	4076	9.1
X_5	$^4I_{15/2}$	4123.5	4118	5.5
X_6		4202.6	4208	- 5.4
X_7		4272.9	4278	- 5.1
W_1		5814.9	5816	- 1.1
W_2		5879.0	5874	5.0
W_3	$^4I_{17/2}$	6008.3	5986	22.3
W_4		6156.2	6141	15.2
W_5		6189.5	6167	22.5
W_6		6310.3	6323	-12.7
W_7		6446.8	6454	- 7.2
W_8	$^4F_{3/2}$	6553.0	6556	- 3.0
R_1		11579.0	11592	-13.0
R_2		11615.4	11634	-18.6
S_1	$^4F_{5/2}$	12580.1	12596	-15.9
S_2		12597.5	12614	-16.5
S_3		12635.2	12622	13.2
S_4		12671.5	12676	- 4.5
S_5		12702.2	12694	8.2
S_6	$^2H_{9/2}^{(2)}$	12778.3	12754	24.3
S_7		12863.9	12843	20.9
S_8		12888.5	12902	-13.5
A_1	$^4F_{7/2}$	13524.1	13514	10.1
A_2		13594.8	13590	4.8
A_3		13683.3	13671	12.3
A_4		13699.2	13676	23.2
A_5		13702.4	13711	- 8.6
A_6	$^4F_{9/2}$	13727.0	13715	12.0
B_1		14852.6	14834	18.6
B_2		14866.5	14861	5.5
B_3		14904.9	14892	12.9

表 1 (续)

子能级标记	能级 (SLJ)	$E_c(\text{cm}^{-1})$	$E_o(\text{cm}^{-1})$	$E_c - E_o(\text{cm}^{-1})$
B_4	$2H_{11/2}^{(2)}$	14945.2	14926	19.2
B_5		14981.5	14959	22.5
C_1		16016.4	15997	19.4
C_2		16030.0	16033	-3.0
C_3		16038.5	16046	-7.5
C_4		16057.8	16060	-2.2
C_5		16080.4	16100	-19.6
C_6		16126.1	16165	-38.9
D_1	$4G_{3/2}$	17278.0	17306	-28.0
D_2		17317.6	17316	1.6
D_3		17358.6	17363	-4.4
D_4	$4G_{1/2}$	17484.3	17510	-25.7
D_5	$2G_{7/2}^{(1)}$	17496.3	17520	-23.7
D_6	$4G_{5/2}$	17554.8	17571	-16.2
D_7	$4G_{1/2}$	17611.9	17605	6.9
E_1		19136.5	19147	-10.5
E_2		19231.6	19235	-3.4
E_3	$2K_{13/2}$	19259.5	19252	7.5
E_4		19333.5	19324	9.5
F_1		19572.8	19567	5.8
F_2	$4G_{9/2}$	19601.8	19615	-13.2
F_3		19635.4	19651	-15.6
F_4		19689.4	19686	3.4
F_5	$2K_{13/2}$	19701.6	19704	-2.4
F_6		19726.8	...	...
F_7		19747.6	19741	6.6
F_8	$2K_{13/2}$	19777.2	19799	-21.8
F_9		19836.6	19835	1.6
F_{10}		19881.2	...	...
F_{11}	$2G_{9/2}^{(1)}$	19945.3	19960	-14.7
F_{12}		19972.8	...	...
G_1		21137.0	21155	-18.0
G_2	$2D_{3/2}^{(1)}$	21173.1	21176	-2.9
G_3		21188.3	21198	-9.7
G_4		21225.2	21232	-6.8
G_5	$4G_{11/2}$	21263.9	21252	11.9
H_1		21345.0	21338	7.0
H_2		21358.8	21353	5.8
I_1	$2K_{15/2}$	21582.5	...	...
I_2		21624.1	21633	-8.9
I_3		21663.3	...	...
I_4	$2K_{15/2}$	21718.7	21718	0.7
I_5		21759.3	...	...
I_6		21778.0	...	...
I_7		21795.1	...	...

表 1 (续)

子能级标记	能级 (SLJ)	$E_c(\text{cm}^{-1})$	$E_o(\text{cm}^{-1})$	$E_c - E_o(\text{cm}^{-1})$
I_8		21842.7	21846	-3.3
I_9		21854.8	...	...
I_{10}		21881.4	...	...
I_{11}	$^4G_{11/2}$	21920.2	...	...
I_{12}	$^2K_{13/2}$	21950.1	...	...
I_{13}	$^4G_{11/2}$	21966.3	21992	-25.7
I_{14}		22040.3	...	...
J_1	$^2P_{1/2}$	23458.7	23473	-14.3
K_1	$^2D_{3/2}$	23971.6	23991	-19.4
K_2		24022.8	...	...
K_3		24055.8	24080	-24.2
L_1	$^2P_{3/2}$	26373.7	26378	-4.3
L_2		26412.8	26426	-13.2
M_1	$^4D_{3/2}$	28363.3	28341	22.3
M_2		28386.1	28374	12.1
N_1	$^4D_{5/2}$	28487.9	28525	-37.1
N_2		28567.1	...	...
N_3		28700.6	28676	24.6
N_4	$^4D_{1/2}$	28971.6	28962	9.6
N_5	$^2I_{11/2}$	29399.4	...	...
N_6		29455.9	29463	-7.1
N_7		29524.3	29489	35.3
N_8		29628.9	29568	60.9
N_9		29649.0	29644	5.0
N_{10}		29753.5	29773	-19.5
O_1	$^2L_{15/2}$	30251.2	30275	-23.8
O_2		30303.7	...	...
O_3		30344.2	...	...
O_4		30416.2	...	...
O_5		30459.8	...	...
O_6		30517.9	...	...
O_7	$^4D_{7/2}$	30542.6	...	...
O_8	$^2L_{13/2}$	30585.4	30576	9.4
O_9	$^4D_{7/2}$	30619.2	30631	-11.8
O_{10}		30665.0	30682	-17.0
O_{11}	$^2L_{13/2}$	30695.0	30719	-24.0
O_{12}	$^4D_{7/2}$	30751.2	...	...
O_{13}	$^2I_{13/2}$	30790.8	30807	-16.2
O_{14}		30849.4	30893	-43.6
O_{15}		30903.5	30933	-29.5
O_{16}		30971.8	...	...
O_{17}		30988.6	30994	-5.4
O_{18}		31026.6	31030	-3.4
O_{19}		31068.9	31068	0.9
P_1	$^2L_{17/2}$	31743.7	31781	-37.3
P_2		31816.6	...	...

表 1 (续)

子能级标记	能级 (SLJ)	$E_c(\text{cm}^{-1})$	$E_o(\text{cm}^{-1})$	$E_c - E_o(\text{cm}^{-1})$
P_3		31834.2	31859	-24.8
P_4		31910.4	...	...
P_5		31927.8	...	...
P_6		31978.4	...	...
P_7		32019.2	...	...
P_8		32053.5	...	...
P_9		32138.3	...	...
Q_1	$^3H_{3/2}^{(1)}$	33048.3	33030	18.3
Q_2		33124.8	33107	17.8
Q_3		33194.1	33181	13.1
Q_4		33234.8	33228	6.8
Q_5		33271.6	33255	16.6
T_1	$^3D_{3/2}^{(2)}$	33608.8	33619	-10.2
T_2		33632.3	33649	-16.7
U_1	$^3H_{11/2}^{(1)}$	34275.4	34292	-16.6
U_2		34381.6	34380	1.6
U_3		34452.8	34419	33.8
U_4		34516.1	34521	-4.9
U_5	$^3D_{5/2}^{(2)}$	34531.8	...	...
U_6	$^3H_{11/2}^{(1)}$	34586.9	...	...
U_7		34690.9	34678	12.9
U_8	$^3D_{3/2}^{(2)}$	34721.6	34706	15.6
U_9	$^3H_{11/2}^{(1)}$	34814.0	...	...
V_1	$^3F_{3/2}^{(1)}$	38705.0	38690	15.0
V_2		38748.1	38735	13.1
V_3		38809.5	38841	-31.5
AB_1	$^3F_{7/2}^{(1)}$	40091.0	40103	-12.0
AB_2		40125.7	40155	-29.3
AB_3		40181.6	...	...
AB_4		40243.2	40288	-44.8
AC_1	$^3G_{3/2}^{(3)}$	47873.6	...	...
AC_2		47905.8	47894	11.8
AC_3		47962.6	47937	25.6
AC_4		48031.8	47999	32.8
AC_5		48065.1	48043	22.1
AD_1	$^3G_{7/2}^{(3)}$	48838.2	48839	-0.8
AD_2		48899.7	48908	-8.3
AD_3		48992.2	48977	15.2
AD_4		49069.1	49088	-18.9
AE_1	$^3F_{5/2}^{(1)}$	66493.4	...	...
AE_2		66671.6	...	...
AE_3		66732.0	...	...
AE_4		66849.0	...	...
AE_5	$^3F_{3/2}^{(1)}$	67770.4	...	...
AE_6		67868.8	...	...
AE_7		68050.9	...	...

表 2 $\text{LaF}_3:\text{Nd}^{3+}$ 的参量值

参 量	参 量 值 (cm^{-1})	参 量	参 量 值 (cm^{-1})
F_2	324.71	B_{20}	-235.90
F_4	47.98	$R B_{22}$	-54.37
F_6	4.84	B_{40}	260.15
ξ	878.40	$R B_{42}$	346.34
α	20.27	$R B_{44}$	422.75
β	-544.16	B_{60}	443.94
γ	1475.87	$R B_{62}$	-900.58
T^2	287.44	$R B_{64}$	-45.71
T^3	41.62	$R B_{66}$	-252.64
T^4	82.63	$I B_{22}$	33.44
T^6	-269.15	$I B_{42}$	537.08
T^7	321.04	$I B_{44}$	500.14
T^8	261.73	$I B_{62}$	-219.08
M^0	2.14	$I B_{64}$	-505.58
M^2	1.41	$I B_{66}$	-656.14
M^4	0.75		
P^0	0.02		
P^2	0.97		
P^4	0.17		
P^6	0.02		

$$\sigma = 20.2\text{cm}^{-1}$$

一次的计算结果。根据计算,更正了以前对少数子能级的归属^[4],下面举二个例子:

1. 文献[4]把子能级 19615cm^{-1} 归属为 $^4G_{9/2}$, 实际应为 $^2K_{13/2}$ 。
2. 文献[4]把子能级 21633cm^{-1} 归属为 $^4G_{11/2}$, 实际应为 $^2K_{15/2}$ 。

从表 1 可以看出,有少数子能级能量的计算值与实验值差别较大,最大高达约 60cm^{-1} 。其次,有少数子能级的归属仍不唯一,例如能级 $^4F_{5/2}$ 应有三个子能级,计算结果却为五个; $^2H_{9/2}$ 的子能级数应是五个,计算结果却为三个,互相混淆。这些问题仍有待进一步的研究。

四、讨 论

计算 RE^{3+} 在单晶体中子能级的能量值时,对称性低,拟合参量数多以及所拟合的实验子能级多,则计算就很复杂。 $\text{LaF}_3:\text{Nd}^{3+}$ 的格位对称性最低,参量多达 34 个以及实验子能级数最多(139 个)。所以计算比较复杂,必须对 (182×182) 的矩阵对角化。1976 年, Crosswhite 等人^[16]对 $\text{LaCl}_3:\text{Nd}^{3+}$ (对称性为 D_{3h}) 作了计算,计算时把 (182×182) 的矩阵按 $\mu = 1/2, 3/2, 5/2$ 分成三块(二块 60×60 , 一块 62×62)。他们所拟合的子能级数为 101, σ 为 8.1cm^{-1} 。1981 年, da Gama 等人^[17]对 $\text{LiYF}_4:\text{Nd}^{3+}$ (对称性为 S_4) 进行了计算,计算时把矩阵按 $\mu = 1/2, 3/2$ 分成二块(二块 91×91)。他们所拟合的子能级数为 134, σ 为 22cm^{-1} 。文献[16,17]所给出的结果是取平均值(取最佳值),如果我们也取平均值,则 σ 约为 13.2cm^{-1} (表 2 所给的 $\sigma = 20.2\text{cm}^{-1}$, 是单次计算的结果)。从这些比较可以

看出,本文的计算达到了最高的精度。

本工作是在北京大学计算中心 DPS8/52 机上进行的。在程序调整过程中得到计算中心陈世龙、黄达武、任守奎、高桂芹和刘贺香等同志的热情帮助,一并表示感谢。

参 考 文 献

- [1] E. Y. Wong, O. M. Stafsuud and D. R. Johnston, *Phys. Rev.*, **131** (1963), 990.
- [2] H. H. Caspers, H. E. Rast and R. A. Buchanan, *J. Chem. Phys.*, **42**(1965), 3214.
- [3] V. Vignaneswara Kumar, H. Jagannath, D. Ramachandra Rao and Putcha Venkateswaralu, *Ind. J. Phys.*, **50**(1976), 90.
- [4] W. T. Carnell, H. Crosswhite and H. M. Crosswhite, 1978, Argonne Natl. Lab. Report ANL-78-XX-95.
- [5] K. A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, New York, Oxford, (1982), **5**, p. 512—514.
- [6] B. R. Reedy, *J. Chem. Phys.*, **79**(1983), 5845.
- [7] R. Buisson, J. Q. Liu and J. C. Vial, *J. Physique*, **45**(1984), 1522.
- [8] R. Buisson and J. Q. Liu, *J. Physique*, **45**(1984), 1523.
- [9] A. K. Cheetham, B. E. F. Fender, H. Fuess and A. F. Wright, *Acta Cryst.* **B32**(1976), 94.
- [10] M. Mansmann, *Z. Krist.*, **122** (1965), 375.
- [11] A. Zalkin, D. H. Templeton and T. E. Hopkins, *Inorg. Chem.*, **5**(1966), 1466.
- [12] C. de Rango, G. Tsoucaris and C. Zelwex, C. R. *Acad. Sci. Paris*, **C263** (1966), 64.
- [13] C. A. Morrison and R. P. Leavitt, *J. Chem. Phys.*, **71**(1979), 2366.
- [14] 宋增福、连绍仁、马东平、徐益荪、顾英俊、桂尤喜、华道宏、王淑坤, *光谱学与光谱分析*, **4**(5) (1984), 1.
- [15] B. R. Judd, *Phys. Rev.*, **169**(1968), 130.
- [16] M. H. Crosswhite, H. Crosswhite, F. W. Kaseta and R. Saup, *J. Chem. Phys.*, **64**(1976), 1981.
- [17] A. A. S. da Gama, Gilberto F. de Sa, P. Porcher and P. Caro, *J. Chem. Phys.*, **75**(1981), 1583.

CALCULATION OF ENERGY VALUE OF STARK SUB-LEVELS IN $\text{LaF}_3:\text{Nd}^{3+}$

HUA DAO-HONG JIANG JIE

LI DA-FEN MA DONG-PING

XU YI-SUN SONG ZENG-FU

(Department of Physics, Peking University)

ABSTRACT

This is the first theoretical calculation covering the whole energy range in $\text{LaF}_3:\text{Nd}^{3+}$ by using a crystalfield Hamiltonian of C_2 point symmetry. The rms deviation is about 20.2 cm^{-1} . Thus far, this calculation is the most accurate one. We also correct the previous assignments of some sub-levels.